

(19) 日本国特許庁 (J P)

2) 公開特許公報 (A)

補正あり

1) 特許出願公開番号

特開平8-25796

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 4 1 M 5/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平6-169677

(22) 出願日

平成6年(1994)7月21日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 田沼 敏弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 記録用シートおよび記録物

(57) 【要約】

【目的】 インクの吸収性が良好で、かつ、色素の定着性の良好な記録用シートであって、印字後の長期保存でも退色のない記録用シートを得る。

【構成】 基材上に、チオ尿素誘導体およびヨウ化物およびチオシアン酸を含有する多孔質インク受理層を有する記録用シート。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物(A)、および、ヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩およびチオシアン酸エステルからなる群より選ばれた1種以上の化合物(B)を含有する多孔質インク受理層を有する記録用シート。

【請求項2】 多孔質インク受理層が、擬ペーマイトからなる層である請求項1の記録用シート。

【請求項3】 記録用シートが、インクジェットプリンター用の記録媒体である請求項1または請求項2の記録用シート。

【請求項4】 基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物(A)、および、ヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩およびチオシアン酸エステルからなる群より選ばれた1種以上の化合物(B)を含有する多孔質インク受理層を有し、この多孔質インク受理層に色素が担持された記録物。

【請求項5】 多孔質インク受理層が、擬ペーマイトからなる層である請求項4の記録物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、記録用シートおよび記録物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット方式、静電転写方式、昇華型熱転写方式等の各種プリンターを用いて画像を形成することが多くなっている。この場合、普通の紙では十分な吸収性や解像度が得られず、また透明なものも得られないので、例えば、特開平2-276670号等のように、基材上に無機の多孔質層を形成した記録用シートが提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような無機の多孔質層を有する記録用シートは、インクの吸収性が良好であり、かつ、色素の定着性も良好である。しかし、この無機の多孔質層を有する記録用シートにあっては、印字後、保存中に退色する場合があった。

【0004】 したがって、本発明は、インクの吸収性が良好であり、かつ、色素の定着性が良好な記録用シートであって、印字後の長期の保存でも退色のない記録用シートを得ることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物(以下A群化合物という)、および、ヨ

ウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸およびチオシアン酸エステルからなる群より選ばれた1種以上の化合物(以下B群化合物という)を含有する多孔質インク受理層を有する記録用シートが提供される。

【0006】 また、本発明によれば、基材上に、A群化合物およびB群化合物を含有する多孔質インク受理層を有し、この多孔質インク受理層に色素が担持された記録物が提供される。

【0007】 A群化合物のチオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体は退色防止剤として機能し、印字後における保存中のインクの退色が防止される。この退色防止剤の機能は明確ではないが、大気中の微量ガスによる退色を防いでいるものと考えられる。A群化合物中の、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体はそれぞれ単独で用いても優れた退色防止効果を有するが、これらの化合物を複数用いれば、より一層優れた効果を得ることができる。

【0008】 B群化合物のヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩、チオシアン酸エステルは、消光剤として作用し、退色防止効果を有する。なお、消光剤とは、酸素存在下で生成する活性な一重項酸素と作用してそれを失活させる物質である。B群化合物中、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩がより好ましい。

【0009】 A群化合物およびB群化合物は、単独でも退色防止効果を有するが、本発明においては、それらを併用することにより、それぞれ単独で用いた場合に比較して、さらに高い退色防止効果を有する。また、B群化合物として、ヨウ素またはヨウ化物を用いた場合には、ヨウ素により記録用シートが着色されてしまうことがあったが、A群化合物はその着色を防止する効果も有する。

【0010】 さらに、B群化合物として、ヨウ素およびヨウ化物からなる群から選ばれる1種以上と、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩およびチオシアン酸エステルからなる群から選ばれる1種以上とを併用する場合には、退色防止効果がさらに高くなるので好ましい。

【0011】 本発明の記録用シートは、インクジェットプリンター用の記録媒体として特に好ましく用いられる。本発明の記録用シートは、インクの吸収性、定着性が特に優れるため、鮮明な色、高い色濃度を表現でき、かつ、シャープなドットを形成できるからである。

【0012】 A群化合物のうちチオ尿素誘導体としては、好ましくは、チオ尿素、N-メチルチオ尿素、N,N'-ジメチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素等が用いられる。チオセミカルバジド誘導体としては、好ましくは、チオセミカルバジド、N-メチルチオセミカルバジド、N-フェニルチオセミカルバジド等が用いられる。チオカルボヒドラジド誘導体としては、好ましく

は、チオカルボヒドラジド、N-ビチル-N'-ビチルチオカルボヒドラジド等が用いられる。

【0013】B群化合物のうちヨウ化物としては、好ましくは、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムなどのヨウ化金属類が用いられる。ジチオカルバミン酸塩としては、好ましくは、ジメチルジチオカルバミン酸カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム等が用いられ、チオシアン酸塩としては、好ましくは、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム等が用いられる。

【0014】多孔質インク受理層に、A群化合物およびB群化合物を付与する方法としては、あらかじめ形成した多孔質インク受理層に、A群化合物またはB群化合物を適当な溶媒に溶解した溶液を浸漬法またはスプレー法などで付与する方法が好ましく採用される。あるいは、多孔質インク受理層を形成する原料にA群化合物およびB群化合物をあらかじめ混合しておく方法なども採用できる。

【0015】A群化合物とB群化合物の合計の含有量は、多孔質インク受理層の重量を基準として0.01~10重量%であることが好ましい。合計の含有量が0.01重量%に満たない場合は、本発明の効果が十分発現せず、インクの退色が起こるおそれがあるので好ましくない。合計の含有量が10重量%を超える場合は、多孔質層の吸収性を阻害するおそれがあるので好ましくない。A群化合物とB群化合物の合計の含有量は、より好ましくは、0.1~3重量%である。

【0016】A群化合物の含有量としては、A群化合物とB群化合物の合計の含有量に対して、10~90重量%であることが好ましい。含有量が前記範囲を逸脱すると、A群化合物とB群化合物を併用した効果が発現しないおそれがあるので好ましくない。

【0017】本発明において、多孔質インク受理層は、記録の際にインクを吸収し定着し得る無機多孔質層である。多孔質インク受理層の厚さは、薄すぎると色素を十分担持できず、色濃度の低い印刷物しか得られないおそれがあるので好ましくなく、逆に厚すぎると多孔質インク受理層の強度が低下したり、あるいは透明性が減少して印刷物の透明性あるいは質感が損なわれるおそれがあるので好ましくない。多孔質インク受理層の好ましい厚さは、1~50 $\mu$ mである。

【0018】多孔質インク受理層は、無機粒子を好ましくはバインダーで結合した構成であることが好ましい。無機粒子の材質としては、シリカもしくはアルミナまたはこれらの水和物が好ましい。これら材質中でも、特に、擬ペーマイトが好ましい。擬ペーマイトからなる多孔質層は、吸収性が良好であるとともに、色素を選択的によく吸着するため、各種の記録方式を用いて、色濃度が高く鮮明な記録物が得られるからである。ここで、擬ペーマイトは、 $AlO(OH)$ の組成式で表されるアルミナ水和物であり、擬ペーマイトからなる多孔質層は、細孔

構造を有する凝集体である。

【0019】多孔質インク受理層が擬ペーマイトからなっている場合には、A群化合物とB群化合物の合計の含有量は、擬ペーマイト1gあたり、0.05~50mgであることが好ましい。より好ましい範囲は、0.1~20mgである。

【0020】擬ペーマイト多孔質インク受理層としては、その細孔構造が実質的に半径が1~10nmの細孔からなり、細孔容積が0.3~1.0cc/gであることが、十分な吸収性を有しかつ透明性もあるので好ましい。この範囲の細孔構造を有する擬ペーマイト多孔質インク受理層を用いれば、基材が透明である場合には、記録用シートも透明なものが得られる。基材が不透明である場合には、基材の質感を損なわずにインクの吸収性等の必要とされる物性を記録用シートに付与することが可能である。また、擬ペーマイト多孔質インク受理層の平均細孔半径が3~7nmの範囲であればさらに好ましい。なお、細孔径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

【0021】上記のような細孔構造を有する擬ペーマイト多孔質インク受理層を製造するには、アルミニウムのアルコキシドを加水分解して得たペーマイトゾルを用いるのが好ましい。擬ペーマイト多孔質インク受理層を基材上に塗布する手段としては、ペーマイトゾルに、好ましくはバインダーを加えてスラリー状とし、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーターなどを用いて基材上に塗布し、乾燥する方法を好ましく採用できる。

【0022】多孔質インク受理層に用いられるバインダーとしては、でんぷんやその変性物、ポリビニルアルコールおよびその変性物、SBR（ブタジエンスチレンゴム）ラテックス、NBR（ブタジエンアクリロニトリルゴム）ラテックス、ヒドロキシセルロース、ポリビニルピロリドン等の有機物を用いることができる。バインダーの使用量は、少ないと多孔質インク受理層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に多すぎるとインクの吸収量や色素の担持量が低くなるおそれがあるので、無機粒子の5~50重量%程度が好ましい。

【0023】本発明において、基材としては種々のものを使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ETFE等のフッ素系樹脂等のプラスチック、あるいは紙を好適に使用することができる。これらの基材には、多孔質インク受理層の接着強度を向上させる目的で、コロナ放電処理やアンダーコート等を行うこともできる。

【0024】

【実施例】容量2リットルのガラス製反応器に、水540gとイソプロピルアルコール676gを仕込み、マントルヒーターにより液温を75℃に加熱した。攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド306gを添加し、液温を75~78℃に保持しながら5時間加水分解を行

った。その後95℃に昇温し、9 gを添加して48時間、75～78℃に保持して溶解した。さらにこの液を900 gになるまで濃縮して、白色のゾルを得た。このゾルの乾燥物は擬ペーマイトであった。

【0025】このアルミナゾル5重量部にポリビニルアルコール1重量部を加えて、さらに水を加えて、固形分約10%のスラリーを調製した。このスラリーを、コロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレート（厚さ100 μm）からなる基材の上に、バーコーターを用いて乾燥時の層厚が30 μmになるように塗布、乾燥し擬ペーマイト質の多孔質インク受理層を形成した。

【0026】上記のようにして得られた記録用シートの塗工面を、表1～5に示す処理薬剤の種々の濃度の水溶液またはエタノール溶液に浸漬し、均一に溶液を塗布した。これを垂直に吊して風乾した後、ドラム乾燥器にて140℃、4分間加熱焼成した。表1～5中のA群化合物およびB群化合物の比は重量比である。表1～5中の処理液濃度は、A群化合物およびB群化合物の混合物の合計の重量百分率である。

【0027】このようにして得られた記録用シートの一部を切り出し、塩酸水溶液に12時間浸漬した後の溶液

を紫外・可視スペクトルによる吸光分析法、またはイオンクロマトグラフィーで定量して、記録用シートの多孔質インク受理層中の化合物の量（担持量）を求めた。上記のような薬剤処理を行った本実施例の記録用シートに、インクジェットプリンターを用いて記録を行ったところ、インクの吸収性および色素の定着性は優れていた。

【0028】また、記録用シートにフードブラック2を含む黒色インクを塗布し30日間室内暴露し黒色の退色の具合を調べた。結果を表1～5に示す。比較のために、薬剤処理を行わない記録用シートについても同じ方法で退色の具合を調べた。その結果も表1～5に「未処理」として示す。

【0029】表1～5において、担持量は記録用シート中に担持されたA群化合物およびB群化合物の合計量であり、その単位は擬ペーマイト（AlOOH）1 gあたりのmg数である。退色度は退色度大（×）、退色度中（△）、退色度小（○）の三段階で表した。なお未処理のシートの退色度は大（×）である。

【0030】

【表1】

処理薬剤	処理液濃度	担持量	退色度
未処理	0	0	×
チオ尿素 +ヨウ化カリウム (3:1)	0.2	0.21	△
	0.5	0.53	○
	1.0	1.22	○
	2.0	2.14	○
チオ尿素 +ジブチルジチオカルバ ミン酸ナトリウム (1:1)	0.2	0.23	△
	0.5	0.50	○
	1.0	1.14	○
	2.0	2.31	○
チオ尿素 +ヨウ化カリウム +チオシアン酸ナトリウム (3:1:3)	0.2	0.24	△
	0.5	0.58	○
	1.0	1.28	○
	2.0	2.24	○
チオ尿素 +ヨウ化カリウム (5:1)	0.2	0.25	△
	0.5	0.64	○
	1.0	1.29	○
	2.0	2.33	○

【0031】

【表2】

処理薬	処理液濃度	担持量	効果
未処理	0	0	×
チオ尿素 +チオシアン酸カリウム (1:2)	0.2	0.23	△
	0.5	0.64	○
	1.0	1.19	○
	2.0	2.18	○
チオ尿素 +ヨウ化カリウム +チオシアン酸ナトリウム (4:1:4)	0.2	0.18	△
	0.5	0.51	○
	1.0	0.91	○
	2.0	1.96	○
チオセミカルバジド +ジブチルジチオカルバ ミン酸ナトリウム (3:1)	0.2	0.20	△
	0.5	0.55	○
	1.0	1.18	○
	2.0	2.09	○
チオセミカルバジド +チオシアン酸カリウム (1:1)	0.2	0.21	△
	0.5	0.47	○
	1.0	1.18	○
	2.0	2.22	○

【0.032】

【表3】

処理薬	処理液濃度	担持量	変化
未処理	0	0	×
チオセミカルバジド +ヨウ化カリウム +チオシアン酸ナトリウム (3 : 1 : 3)	0. 2 0. 5 1. 0 2. 0	0. 21 0. 47 1. 18 2. 22	△ ○ ○ ○
チオセミカルバジド +ヨウ化カリウム (5 : 1)	0. 2 0. 5 1. 0 2. 0	0. 21 0. 57 1. 13 2. 17	△ ○ ○ ○
チオセミカルバジド +チオシアン酸カリウム (1 : 2)	0. 2 0. 5 1. 0 2. 0	0. 22 0. 55 1. 18 2. 20	△ ○ ○ ○
チオセミカルバジド +ヨウ化カリウム +チオシアン酸ナトリウム (4 : 1 : 4)	0. 2 0. 5 1. 0 2. 0	0. 23 0. 58 1. 23 2. 24	△ ○ ○ ○

【0033】

【表4】

処理薬	処理液濃度	担持量	退色度
未処理	0	0	×
チオカルボヒドラジド +ヨウ化カリウム (3:1)	0.2	0.24	△
	0.5	0.55	○
	1.0	1.27	○
	2.0	2.18	○
チオカルボヒドラジド +チオシアン酸カリウム (1:1)	0.2	0.23	△
	0.5	0.57	○
	1.0	1.20	○
	2.0	2.21	○
チオカルボヒドラジド +ヨウ化カリウム +チオシアン酸ナトリウム (3:1:3)	0.2	0.25	△
	0.5	0.56	○
	1.0	1.18	○
	2.0	2.29	○
チオカルボヒドラジド +ヨウ化カリウム (5:1)	0.2	0.24	△
	0.5	0.54	○
	1.0	1.25	○
	2.0	2.25	○

【0034】

【表5】

処理薬剤	処理液濃度	担持量	退色度
未処理	0	0	×
チオカルボヒドラジド +チオシアン酸カリウム +ジブチルジチオカルバ ミン酸ナトリウム (1:1:1)	0.2	0.21	△
	0.5	0.61	○
	1.0	1.18	○
	2.0	2.23	○
チオカルボヒドラジド +ヨウ化カリウム +チオシアン酸ナトリウム (4:1:4)	0.2	0.21	△
	0.5	0.61	○
	1.0	1.18	○
	2.0	2.14	○

【0035】なお、本実施例の記録用シートに、インクジェットプリンターを用いて記録を行ったところ、インクの吸収性および色素の定着性は優れていた。

【0036】

【発明の効果】本発明の記録用シートは、インクの吸収

性が良好で、かつ、色素の定着性が良好である。しかも、長期の保存でも退色が生じない。本発明の記録用シートは、種々の記録方式に有効であるが、特にインクジェットプリンター用の記録媒体に適する。

【公報種別】特許法第17条の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成13年11月6日(2001.11.6)

【公開番号】特開平8-25796

【公開日】平成8年1月30日(1996.1.30)

【年通号数】公開特許公報8-258

【出願番号】特願平6-169677

【国際特許分類第7版】

B41M 5/00

【F I】

B41M 5/00 B

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月22日(2001.3.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】記録用シートおよび記録物

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物(A)、および、ヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩およびチオシアン酸エステルからなる群より選ばれた1種以上の化合物(B)を含有する多孔質インク受理層を有する記録用シート。

【請求項2】多孔質インク受理層が、擬ペーマイトをバインダーで結合した構成の層である請求項1記載の記録用シート。

【請求項3】請求項1または2記載の記録用シートの多孔質インク受理層に色素が担持された記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録用シートおよび記録物に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット方式、静電転写方式、昇華型熱転写方式等の各種プリンターを用いて画像を形成することが多くなっている。この場合、普通の紙では十分な吸収性や解像度が得られず、また透明なものも得られないので、例えば、特開平2-276670号等のように、基材上に無機多孔質層を形成した記録用シートが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のような無機多

孔質層を有する記録用シートは、インクの吸収性が良好であり、かつ、色素の定着性も良好である。しかし、この無機多孔質層を有する記録用シートにあっては、印字後、保存中に退色する場合があった。

【0004】したがって、本発明は、インクの吸収性が良好であり、かつ、色素の定着性が良好な記録用シートであって、印字後の長期の保存でも退色のない記録用シートを得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた1種以上の化合物(以下、A群化合物という)、および、ヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸およびチオシアン酸エステルからなる群より選ばれた1種以上の化合物(以下、B群化合物という)を含有する多孔質インク受理層を有する記録用シートを提供する。また、多孔質インク受理層が、擬ペーマイトをバインダーで結合した構成の層である上記の記録用シートを提供する。

【0006】また、上記の記録用シートの多孔質インク受理層に色素が担持された記録物を提供する。

【0007】A群化合物のチオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体は退色防止剤として機能し、印字後における保存中のインクの退色が防止される。この退色防止剤の機能は明確ではないが、大気中の微量ガスによる退色を防いでいるものと考えられる。A群化合物中の、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体はそれぞれ単独で用いても優れた退色防止効果を有するが、これらの化合物を複数用いれば、より一層優れた効果を得ることができる。

【0008】B群化合物のヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩、チオシアン酸エステルは消光剤として作用し、退色防止効果を有する。なお、消光剤とは、酸素存在下で生成する活性な一重項酸素と



作用してそれを失活させる物質である。B群化合物中、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩がより好ましい。

【0009】A群化合物およびB群化合物は、単独でも退色防止効果を有するが、本発明においては、それらを併用する。これにより、それぞれ単独で用いた場合に比較して、さらに高い退色防止効果を有する。また、B群化合物として、ヨウ素またはヨウ化物を用いた場合には、ヨウ素により記録用シートが着色されることがあったが、A群化合物はその着色を防止する効果も有する。

【0010】さらに、B群化合物として、ヨウ素およびヨウ化物からなる群から選ばれる1種以上と、ジチオカルバミン酸塩、チオシアン酸塩およびチオシアン酸エステルからなる群から選ばれる1種以上とを併用する場合には、退色防止効果がさらに高くなるので好ましい。

【0011】本発明の記録用シートは、インクジェットプリンター用の記録媒体として特に好ましく用いられる。本発明の記録用シートは、インクの吸収性、定着性が特に優れるため、鮮明な色、高い色濃度を表現でき、かつ、シャープなドットを形成できるからである。

【0012】A群化合物のうちチオ尿素誘導体としては、好ましくは、チオ尿素、N-メチルチオ尿素、N,N'-ジメチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素等が用いられる。チオセミカルバジド誘導体としては、好ましくは、チオセミカルバジド、N-メチルチオセミカルバジド、N-フェニルチオセミカルバジド等が用いられる。チオカルボヒドラジド誘導体としては、好ましくは、チオカルボヒドラジド、N-メチル-N'-ブチルチオカルボヒドラジド等が用いられる。

【0013】B群化合物のうちヨウ化物としては、好ましくは、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムなどのヨウ化金属類が用いられる。ジチオカルバミン酸塩としては、好ましくは、ジメチルジチオカルバミン酸カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム等が用いられる。チオシアン酸塩としては、好ましくは、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム等が用いられる。

【0014】多孔質インク受理層に、A群化合物およびB群化合物を付与する方法としては、あらかじめ形成した多孔質インク受理層に、A群化合物またはB群化合物を適当な溶媒に溶解した溶液を浸漬法またはスプレー法などで付与する方法が好ましく採用される。多孔質インク受理層を形成する原料にA群化合物およびB群化合物をあらかじめ混合しておく方法なども採用できる。

【0015】A群化合物とB群化合物の合計の含有量は、多孔質インク受理層の重量を基準として0.01~10重量%であることが好ましい。合計の含有量が0.01重量%に満たない場合は、本発明の効果が十分発現せず、インクの退色が起こるおそれがあるので好ましくない。合計の含有量が10重量%を超える場合は、多孔

質インク受理層の吸収性が阻害するおそれがあるので好ましくない。A群化合物とB群化合物の合計の含有量は、より好ましくは0.1~3重量%である。

【0016】A群化合物の含有量としては、A群化合物とB群化合物の合計の含有量に対して10~90重量%であることが好ましい。含有量が前記範囲を逸脱すると、A群化合物とB群化合物を併用した効果が発現しないおそれがあるので好ましくない。

10 【0017】本発明において、多孔質インク受理層は、記録の際にインクを吸収し定着し得る無機多孔質層である。多孔質インク受理層の厚さは、薄すぎると色素を十分担持できず、色濃度の低い印刷物しか得られないおそれがあるので好ましくなく、逆に厚すぎると多孔質インク受理層の強度が低下したり、透明性が減少して印刷物の透明性または質感が損なわれたりするおそれがあるので好ましくない。多孔質インク受理層の好ましい厚さは1~50μmである。

20 【0018】多孔質インク受理層は、無機粒子をバインダーで結合した構成であることが好ましい。無機粒子の材質としては、シリカもしくはアルミナまたはこれらの水和物が好ましい。これら材質中でも、擬ベーマイトが特に好ましい。擬ベーマイトからなる多孔質層は、吸収性が良好であるとともに、色素を選択的によく吸着するため、各種の記録方式を用いて、色濃度が高く鮮明な記録物が得られるからである。ここで、擬ベーマイトは、 $Al_1OOH$ の組成式で表されるアルミナ水和物であり、擬ベーマイトからなる多孔質層は、細孔構造を有する凝集体である。

30 【0019】多孔質インク受理層が擬ベーマイトからなる層（以下、擬ベーマイト多孔質インク受理層という）である場合には、A群化合物とB群化合物の合計の含有量は、擬ベーマイト1gあたり0.05~50mgであることが好ましい。より好ましい範囲は0.1~20mgである。

40 【0020】擬ベーマイト多孔質インク受理層としては、その細孔構造が実質的に半径が1~10nmの細孔からなりかつ細孔容積が0.3~1.0cc/gであることが、十分な吸収性を有しかつ透明性もあるので好ましい。この範囲の細孔構造を有する擬ベーマイト多孔質インク受理層を用いれば、基材が透明である場合には、記録用シートも透明なものが得られる。基材が不透明である場合には、基材の質感を損なわずにインクの吸収性等の必要とされる物性を記録用シートに付与できる。また、擬ベーマイト多孔質インク受理層の平均細孔半径が3~7nmの範囲であればさらに好ましい。なお、細孔径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

50 【0021】上記のような細孔構造を有する擬ベーマイト多孔質インク受理層を製造するには、アルミニウムのアルコキシドを加水分解して得たベーマイトゾルを用いるのが好ましい。擬ベーマイト多孔質インク受理層を基

材上に形成する手段としては、擬ペーマイトゾルにバインダーを加えてスラリー状とし、スプレーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーターなどを用いて基材上に塗布し、乾燥する方法を好ましく採用できる。

【0022】多孔質インク受理層用のバインダーとしては、でんぷんやその変性物、ポリビニルアルコールおよびその変性物、SBR（ブタジエンスチレンゴム）ラテックス、NBR（ブタジエンアクリロニトリルゴム）ラテックス、ヒドロキシセルロース、ポリビニルピロリドン等の有機物を使用できる。バインダーの使用量は、少ないと多孔質インク受理層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に多すぎるとインクの吸収量や色素の担持量が低くなるおそれがあるので、無機粒子の5～50重量%程度が好ましい。

【0023】本発明において、基材としては種々のものを使用できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリカーボネート、ETFE等のフッ素系樹脂等のプラスチック、または紙を好適に使用できる。これらの基材には、多孔質インク受理層の接着強度を向上させる目的で、コロナ放電処理やアンダーコート等を行うこともできる。

#### 【0024】

【実施例】容量2リットルのガラス製反応器に、水540gとイソプロピルアルコール67.6gを仕込み、マントルヒーターにより液温を75℃に加熱した。攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド30.6gを添加し、液温を75～78℃に保持しながら5時間加水分解を行った。その後95℃に昇温し、酢酸9gを添加して48時間、75～78℃に保持して解膠した。さらにこの液を900gになるまで濃縮して、白色のゾルを得た。このゾルの乾燥物は擬ペーマイトであった。

【0025】このアルミナゾル5重量部にポリビニルアルコール1重量部を加え、さらに水を加えて、固形分約10%のスラリーを調製した。このスラリーを、コロナ放電処理を施したポリエチレンテレフタレート（厚さ1

00μm）からなる基材上に、バーコーターを用いて乾燥時の層厚が30μmとなるように塗布、乾燥し擬ペーマイト多孔質インク受理層を形成した。

【0026】上記のようにして得られた記録用シートの塗工面を、表1～5に示す処理薬剤の種々の濃度の水溶液またはエタノール溶液に浸漬し、均一に溶液を塗布した。これを垂直に吊して風乾した後、ドラム乾燥器にて140℃、4分間加熱焼成した。表1～5中のA群化合物およびB群化合物の比は重量比である。表1～5中の処理濃度は、A群化合物およびB群化合物の混合物の合計の重量百分率である。

【0027】このようにして得られた記録用シートの一部を切り出し、塩酸水溶液に12時間浸漬した後の溶液を紫外・可視スペクトルによる吸光分析法、またはイオンクロマトグラフィーで定量して、記録用シートの多孔質インク受理層中の化合物の量（担持量）を求めた。上記のような薬剤処理を行った本実施例の記録用シートに、インクジェットプリンターを用いて記録を行ったところ、インクの吸収性および色素の定着性は優れていた。

【0028】また、記録用シートにフードブラック2を含む黒色インクを塗布し30日間室内暴露し黒色の退色の具合を調べた。結果を表1～5に示す。比較のために、薬剤処理を行わない記録用シートについても同じ方法で退色の具合を調べた。その結果も表1～5に「未処理」として示す。

【0029】表1～5において、担持量は記録用シート中に担持されたA群化合物およびB群化合物の合計量であり、その単位は擬ペーマイト（ $\text{AlOOH}$ ）1gあたりのmg数である。退色度は退色度大（×）、退色度中（△）、退色度小（○）の三段階で表した。なお未処理のシートの退色度は大（×）である。

#### 【0030】

【表1】

処理薬剤	処理液濃度	担持量	近
未処理	0	0	×
チオ尿素	0.2	0.21	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.53	○
(3:1)	1.0	1.22	○
	2.0	2.14	○
チオ尿素	0.2	0.23	△
+ジブチルジチオカルバ	0.5	0.50	○
ミン酸ナトリウム	1.0	1.14	○
(1:1)	2.0	2.31	○
チオ尿素	0.2	0.24	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.58	○
+チオシアン酸ナトリウム	1.0	1.28	○
(3:1:3)	2.0	2.24	○
チオ尿素	0.2	0.25	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.64	○
(5:1)	1.0	1.29	○
	2.0	2.33	○

【0031】

【表2】

処理薬剤	処理液濃度	担持量	退色度
未処理	0	0	×
チオ尿素	0.2	0.23	△
+チオシアン酸カリウム	0.5	0.64	○
(1:2)	1.0	1.19	○
	2.0	2.18	○
チオ尿素	0.2	0.18	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.51	○
+チオシアン酸ナトリウム	1.0	0.91	○
(4:1:4)	2.0	1.96	○
チオセミカルバジド	0.2	0.20	△
+ジブチルジチオカルバ	0.5	0.55	○
ミン酸ナトリウム	1.0	1.18	○
(3:1)	2.0	2.09	○
チオセミカルバジド	0.2	0.21	△
+チオシアン酸カリウム	0.5	0.47	○
(1:1)	1.0	1.18	○
	2.0	2.22	○

【0032】

【表3】

処理薬剤	処理液濃度	担持量	近
未処理	0	0	×
チオセミカルバジド	0.2	0.21	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.47	○
+チオシアン酸ナトリウム	1.0	1.18	○
(3:1:3)	2.0	2.22	○
チオセミカルバジド	0.2	0.21	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.57	○
(5:1)	1.0	1.13	○
	2.0	2.17	○
チオセミカルバジド	0.2	0.22	△
+チオシアン酸カリウム	0.5	0.55	○
(1:2)	1.0	1.18	○
	2.0	2.20	○
チオセミカルバジド	0.2	0.23	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.58	○
+チオシアン酸ナトリウム	1.0	1.23	○
(4:1:4)	2.0	2.24	○

【0033】

【表4】

処理薬剤	処理液濃度	担持量	退色度
未処理	0	0	×
チオカルボヒドラジド	0.2	0.24	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.55	○
(3:1)	1.0	1.27	○
	2.0	2.18	○
チオカルボヒドラジド	0.2	0.23	△
+チオシアン酸カリウム	0.5	0.57	○
(1:1)	1.0	1.20	○
	2.0	2.21	○
チオカルボヒドラジド	0.2	0.25	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.56	○
+チオシアン酸ナトリウム	1.0	1.18	○
(3:1:3)	2.0	2.29	○
チオカルボヒドラジド	0.2	0.24	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.54	○
(5:1)	1.0	1.25	○
	2.0	2.25	○

【0034】

【表5】

● 処理薬剤	処理液濃度	担持量	●
未処理	0	0	×
チオカルボヒドラジド	0.2	0.21	△
+チオシアン酸カリウム	0.5	0.61	○
+ジブチルジチオカルバ ミン酸ナトリウム	1.0	1.18	○
(1:1:1)	2.0	2.23	○
チオカルボヒドラジド	0.2	0.21	△
+ヨウ化カリウム	0.5	0.61	○
+チオシアン酸ナトリウム	1.0	1.18	○
(4:1:4)	2.0	2.14	○

【0035】なお、本実施例の記録用シートに、インクジェットプリンターを用いて記録を行ったところ、インクの吸収性および色素の定着性は優れていた。

【0036】

【発明の効果】本発明の記録用シートは、インクの吸収

性が良好で、かつ、色素の定着性が良好である。しかも、長期の保存でも退色が生じない。本発明の記録用シートは、種々の記録方式に有効であるが、特にインクジェットプリンター用の記録媒体に適する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**